

N° 3

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

J.-Louis LUSSAUD

Ingénieur chimiste E. C. B.

I

Contribution à l'étude du blanchiment de la pâte de pin
maritime.

II

Contribution à l'étude des goudrons solubles
de bois de pin maritime.

Soutenue le 17 mars 1930 devant la Commission d'examen.

MM. RICHARD.....	<i>Président.</i>
DUPONT.....	} <i>Examineurs.</i>
BOURGUEL.....	

BORDEAUX

IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET

3, PLACE SAINT-CHRISTOLY, 3

1930



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

J.-Louis LUSSAUD

Ingénieur chimiste E. C. B.

I

Contribution à l'étude du blanchiment de la pâte de pin
maritime.

II

Contribution à l'étude des goudrons solubles
de bois de pin maritime.

Soutenue le 17 mars 1930 devant la Commission d'examen.

MM. RICHARD.....	<i>Président.</i>
DUPONT.....	} <i>Examineurs.</i>
BOURGUEL.....	

BORDEAUX

IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET

3, PLACE SAINT-CHRISTOLY, 3

1930



UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen..... **DUPONT**..... Chimie minérale et Chimie physique.

Doyens honoraires... { **PADÉ**..... Recteur de l'Académie de Dijon.
PICART..... Astronomie.
COUSIN..... Calcul infinitésimal.

Professeurs honoraires... { **BÉNARD**.
VÈZES.

Professeurs... { **COUSIN**..... Calcul infinitésimal.
SAUVAGEAU... Botanique.
VIGOUROUX... Chimie industrielle.
PICART..... Astronomie.
DEVAUX..... Physiologie végétale.
GUINCHANT... Physique générale.
RICHARD... Chimie organique.
CHAINE..... Anatomie comparée et Embryogénie.
BOUNHIOL... Zoologie et Physiologie animale.
TROUSSET... Mécanique rationnelle.
MERCIER.... Physique.
DAGUIN..... Géologie et Minéralogie.

Professeurs sans chaire.. { **BOURGUEL**... Chimie.
FEYTAUD.... Zoologie.

Chargé de cours..... **DAURE**..... Physique expérimentale.

Maître de conférences.. **GENEVOIS**... Chimie physiologique.

Maître de conf. adjoint. **ARRIVAUT**.

Secrétaire... **BEAUDUN**.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON ONCLE

GABRIEL CHESNEAU

*Inspecteur général des Mines,
Directeur honoraire de l'École nationale supérieure des Mines,
Commandeur de la Légion d'honneur.*

A TOUS LES MIENS

A MES ANCIENS PROFESSEURS DE LA FACULTÉ
DES SCIENCES
ET DE L'ÉCOLE DE CHIMIE DE BORDEAUX

A MON CHER MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DUPONT

Hommage de ma profonde reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU BLANCHIMENT DE LA PÂTE DE PIN MARITIME

INTRODUCTION

On a cru longtemps que le bois de pin maritime ne pouvait être utilisé dans la fabrication des pâtes à papier à cause de sa teneur assez considérable en résine.

Les premiers essais industriels ne donnèrent pas, il est vrai, les résultats que l'on espérait. Cependant, depuis longtemps déjà, le bois de pin est utilisé pour la fabrication des pâtes chimiques à longues fibres: en Suède, le pin sylvestre; en Amérique, le longleaf pine.

Or le bois de pin maritime n'est pas plus riche en résine que les bois précédents. Si les vieux troncs gemmés, et surtout les souches, contiennent jusqu'à 8 et 9 p. 100 de résine, les bois de pin maritime non gemmés n'en contiennent que 1 à 2 p. 100, et sont très utilisables en papeterie. Les fibres du pin maritime peuvent être classées entre celles de l'épicéa et celles du pin sylvestre (1).

La résine ne saurait être un obstacle à l'utilisation du pin maritime dans la fabrication des pâtes à papier, à condition, toutefois, de faire un choix judicieux des procé-

(1) Michel-Jaffard, *Le papier*, jan. 1923, p. 79.

dés à employer. Tandis que certaines méthodes laissent, au moins en partie, la résine sur les fibres, et ne peuvent être, par conséquent, directement utilisées (tels sont les procédés mécaniques et la méthode sulfite), d'autres conviennent particulièrement au traitement du bois de pin maritime, car elles dissolvent la résine et l'éliminent ainsi de la cellulose : ce sont les méthodes alcalines (à la soude ou au sulfate principalement).

Parmi les travaux qui ont été faits en vue de l'utilisation des bois de pin en papeterie, citons ceux de Henry (E.) Surface et Robert (E.) Cooper, du Laboratoire des produits forestiers⁽¹⁾.

Ces auteurs ont étudié l'emploi du longleaf pine, et concluent que ce bois convient pour l'obtention de pâte Kraft. Ils remarquent que le procédé « au sulfate » fournit une pâte de meilleure qualité, avec des rendements supérieurs à ceux que l'on obtient par le procédé « à la soude ».

Sydney D. Wells⁽²⁾ a étudié une série de pins résineux des Etats-Unis (notamment le loblolly pine et le red gum). Cet auteur a comparé les pâtes à la soude et au sulfate, et conclut que la cuisson au sulfate est plus avantageuse au point de vue du blanchiment⁽³⁾.

L'étude du bois de pin maritime, au point de vue de son utilisation en papeterie, a été faite par Michel-Jaffard⁽⁴⁾, qui a précisé les conditions de cuisson. Cet auteur arrive aux conclusions suivantes :

a) *Cuisson à la soude*. — 1° Pour avoir une pâte se blanchissant bien, il faut employer un très gros excès de soude par rapport à la quantité consommée; 2° Il faut une lessive assez concentrée; 3° La pâte obtenue est plus facile à blanchir si la lessive est évacuée et les lavages

(1) *Bulletin of. U. S. Department of Agriculture*, n° 72, 29 mars 1914.

(2) *Paper*, 24 nov. 1920, p. 16.

(3) *J. of. Ind. and Engeneering chemistry*, vol. 13, 10 oct. 1921, p. 936.

(4) *Le Papier*, janv. 1923 et suiv.

commencés avant l'ouverture du lessiveur; 4° La consommation de soude ne varie pas beaucoup et est généralement voisine de 15 p. 100; 5° Le rendement est diminué par une durée trop longue de cuisson et il est très influencé par un excès de pression, une concentration trop forte, etc.; 6° Les meilleurs résultats ont été obtenus avec 30 p. 100 de soude par rapport au bois et une pression de 7 kilos pendant six heures avec une montée en pression de deux heures; 7° Le rendement en pâte écrue est de 35 p. 100 environ du bois sec; 8° Cette pâte se blanchit avec 5 p. 100 de chlore actif (15 p. 100 chlorure de chaux), et le rendement est presque de 100 p. 100; 9° Ces pâtes écrues sont des celluloses très pures (peu d'hydro et d'oxycellulose), supérieures aux pâtes au bisulfite écrues.

b) *Pâte au sulfate.* — 1° La pâte est d'autant plus facile à blanchir, que la concentration et l'excès d'alcali sont plus forts; 2° La meilleure proportion d'alcali (soude et sulfure de sodium) semble être de 30 p. 100 environ; 3° La durée de cuisson nécessaire est inférieure à celle que demande la cuisson à la soude; 5° Avec une même quantité de chlore, on obtient une blancheur égale ou supérieure à celle que l'on a pour la pâte à la soude; 6° Les pâtes écrues sont des celluloses très pures; 7° Les meilleurs résultats ont été obtenus avec 23 p. 100 NaOH et 7 p. 100 Na_2S , une concentration de 6 grammes du mélange pour 100 cc., une pression de 7 kilos, pendant quatre heures et demie. La consommation d'alcali (en NaOH) est d'environ 16 p. 100. Le rendement est de 39 p. 100 environ. Le chlore nécessaire au blanchiment est un peu inférieur à 5 p. 100.

Le pin maritime convient donc parfaitement pour l'obtention de la pâte à papier, et les procédés à la soude ou au sulfate permettent d'obtenir des celluloses très suffisamment pures.

La fabrication des pâtes à papier de pin maritime est certainement une industrie de grand avenir dans la région landaise.

La France, en effet, importe actuellement une grosse quantité de cellulose. C'est ainsi qu'en douze mois (1926-1927) nous avons acheté à l'étranger environ 215.000 tonnes de celluloses diverses (bisulfite, soude, kraft), et la consommation annuelle de cellulose, en France, serait de 230.000 tonnes (1).

Or, la France possède les matières premières nécessaires à ses besoins, principalement dans la grande forêt landaise, qui compte 1.200.000 hectares boisés de pins maritimes. Ajoutons que la Sarthe possède également 50.000 hectares de pins maritimes, et que, dans la Champagne, on compte 140.000 hectares, boisés de pins noirs d'Autriche.

Nous pouvons donc trouver sur notre sol, et, pour la majeure partie, dans la région landaise, de quoi suffire à nos besoins en cellulose, et il faut espérer que bientôt, grâce à l'utilisation de nos pins maritimes pour la fabrication de la pâte à papier (plusieurs usines fonctionnent déjà), nous cesserons d'être tributaires de l'étranger.

Les pâtes de pin maritime ne sont pas seulement employées en papeterie, mais elles trouvent encore une utilisation dans la fabrication des dérivés cellulosiques, matières plastiques, explosifs cellulosiques, soie artificielle, pour lesquels on emploie les pâtes blanchies, et, en particulier les pâtes à la soude ou au sulfate, blanchies.

Nous nous sommes proposé, dans notre travail, d'apporter une modeste contribution à l'étude du blanchiment de ces pâtes de pin maritime et d'essayer d'en préciser les conditions de rendement les plus favorables.

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de l'Institut du Pin, à la Faculté des sciences de Bordeaux. Avant d'en commencer l'exposé, je tiens à exprimer ici, à M. le professeur Dupont, toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour la bienveillance, ainsi que les encouragements et précieux conseils, que j'ai toujours trouvés auprès de lui.

(1) Karl Bergstroem, *Le Papier*, mars 1929.

CHAPITRE PREMIER

PÂTE À LA SOUDE

a) Influence sur le rendement en pâte brute, de la concentration en soude des lessives de cuisson.

Nous avons voulu, tout d'abord, rechercher l'influence qu'exerce la concentration en soude des lessives de cuisson, sur le rendement en pâte brute, afin de déterminer ensuite les conditions optima de cuisson, au double point de vue du rendement final en pâte blanchie, et de la consommation en matière de blanchiment.

Nous avons effectué pour cela une série de cuissons, pour lesquelles nous avons employé des lessives de concentrations diverses.

CONDITIONS DE PRÉPARATION DE LA PÂTE. — Dans tous nos essais, nous avons utilisé le bois d'un tronc de pin, non gemmé, de quarante-deux ans environ. Le bois était débité en petits cubes d'un centimètre de côté, et les cuissons effectuées dans un petit autoclave d'une capacité de 3 litres environ. La charge, par opération, était de 600 grammes de bois, que l'on place dans l'autoclave. On ajoute la lessive de soude et l'on cuit, pendant six heures, à une pression de 7 kilos. La montée en pression dure environ une heure, ainsi que le refroidissement, la cuisson terminée. La pâte est aussitôt retirée de l'autoclave, et lavée sur trois tamis successifs, à mailles de grandeur décroissante, qu'on l'oblige à traverser au moyen d'un fort jet d'eau; cela désagrège complètement les fibres et permet d'obtenir un excellent lavage. La pulpe est ensuite mise à sécher à l'air; le séchage demande plusieurs jours. On

détermine ensuite l'humidité de cette pâte et calcule le rendement en « pâte sèche » par rapport au bois sec.

Dans l'autoclave, il reste la liqueur noire; on en prélève un échantillon, qu'on analysera, pour déterminer la soude libre. Par différence avec la soude totale mise en jeu, l'on aura ainsi la soude combinée pendant la cuisson.

Première série d'essais. — Dans cette première série d'essais, nous avons adopté la proportion moyenne de 30 p. 100 de soude NaOH par rapport au bois sec et nous avons fait varier la concentration de la solution. Nous avons effectué ainsi trois essais, avec des lessives de concentration respectives 6, 5 et 4 p. 100.

Voici, résumés dans le tableau suivant, les résultats que nous avons obtenus :

Cuissons.	NaOH % du bois sec.	Concentration de la lessive de soude.	Rendement (pâte sèche % du bois sec).
A.	30	6 %	37,5
B.	30	5 »	39,1
C.	30	4 »	39,8

Nous voyons donc que le rendement en pâte brute croît à mesure que la concentration de la lessive de soude décroît. L'analyse de la liqueur noire de chaque essai nous montre, d'ailleurs, que la proportion de soude, qui est entrée en combinaison avec la matière ligneuse, décroît en même temps que la concentration de la lessive de cuisson.

Cuissons.	NaOH totale. %	NaOH libre. %	NaOH combinée. %	NaOH combinée du bois sec. %
A.	6	2,5	3,5	17,4
B.	5	2,5	2,5	15,0
C.	4	2,1	1,9	14,25

Donc, pour une même proportion de soude par rapport au bois, la concentration, ou, ce qui revient au même, la dilution de la lessive de soude, influe nettement sur le rendement en pâte brute.

Deuxième série d'essais : Modification apportée aux essais précédents. — Nous avons fait une deuxième série d'essais dans les conditions suivantes: Pour avoir des cuissons parfaitement comparables, nous avons pris toujours le même poids de bois sec, avec, de plus, toujours le même volume de liqueur de cuisson. Et nous avons utilisé, pour les différents essais, des lessives de soude de concentration croissante, ce qui fait varier, par conséquent, la proportion de soude par rapport au bois, et dans le même sens.

Nous avons effectué ainsi sept cuissons, dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous.

Cuissons.	Concentration de la lessive de soude.	NaOH % du bois sec.	Rendement (pâte sèche % du bois sec.)
1.....	4,7	24	39,8
2.....	5,1	26	39,0
3.....	5,5	28	38,5
4.....	5,9	30	37,6
5.....	6,3	32	37,6
6.....	6,7	34	37,2
7.....	7,1	36	36,9

Nous voyons là encore que le rendement en pâte brute décroît à mesure que la proportion de soude croît.

L'analyse des liqueurs noires de ces différentes cuissons montre d'ailleurs que la proportion de soude combinée croît avec la proportion de soude qui a été mise en jeu.

Le tableau suivant donne les résultats de ces analyses:

Cuissons.	NaOH totale. %	NaOH libre. %	NaOH combinée. %	NaOH combinée % du bois sec.
1.....	4,7	1,68	3,03	15,45
2.....	5,1	2,0	3,10	15,75
3.....	5,5	2,34	3,16	16,10
4.....	5,9	2,65	3,25	16,50
5.....	6,3	2,96	3,34	16,98
6.....	6,7	3,36	3,34	16,98
7.....	7,1	3,52	3,58	18,20

En résumé, les divers essais précédents montrent que le rendement en pâte brute sèche, par rapport au bois sec, est très nettement influencé par la proportion de soude que l'on emploie pour la cuisson.

Mais lorsque l'on se propose d'obtenir de la pâte blanchie, le rendement final en pâte blanchie sera-t-il, lui, influencé par la proportion de soude que l'on aura utilisée dans la cuisson du bois? C'est ce que nous nous sommes proposé de vérifier.

b) Blanchiment.

Nous nous sommes d'abord attaché à étudier l'allure du blanchiment de la pâte brute de pin maritime, en opérant soit à froid, soit à chaud. Nous avons utilisé pour cela la méthode préconisée par Sindal et Bacon (1). Comme agent de blanchiment, nous avons employé le chlorure de chaux en solution.

PRÉPARATION DE LA LIQUEUR DE BLANCHIMENT. — Dans tous nos essais, nous nous sommes servi d'une liqueur à 5 p. 100, préparée de la façon suivante : 60 grammes de chlorure de chaux bien sec sont mis en contact avec 1.000 cc. d'eau distillée et agités vigoureusement, puis filtrés. On obtient ainsi une solution titrant approximativement 5 p. 100. On la titre exactement au moyen d'une solution N/10 d'acide arsénieux, et détermine ainsi la quantité de chlore correspondante. Or, un bon chlorure de chaux usuel contient 35 à 36 p. 100 de chlore utilisable. On déduit donc les relations suivantes :

- (1) 1 cc. solution N/10 acide arsénieux correspond à 0 g. 00355 de Cl.;
- (2) 35 g. 5 de Cl correspond à 100 grammes poudre, d'où :
- (3) 1 cc. solution N/10 acide arsénieux correspond 0 g. 01 poudre.

(1) *Testing of wood pulp* (Sindal et Bacon).

On aura donc ainsi, en titrant la solution de chlorure de chaux par la solution N/10 d'acide arsénieux, le titre exact de la solution, en poudre de blanchiment.

On diluera cette solution, pour que :

1 cc. corresponde à 5 cc. solution N/10 d'acide arsénieux, soit 0 g. 05 de poudre,

20 cc. correspondront donc à 1 gramme de poudre.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS DE PÂTE. — Pour chaque pâte à examiner, on prépare une série de lots identiques. On pèse pour chaque lot 3 grammes exactement. Chaque échantillon est broyé avec un peu d'eau (100 cc.) dans un mortier, jusqu'à complète désagrégation. Puis chaque échantillon est transvasé dans un verre cylindrique de 250 cc. et l'on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour avoir 200 cc. d'eau au total.

Nous avons ainsi une série de verres contenant tous identiquement 3 grammes de pâte à examiner en suspension dans 200 cc. d'eau.

MODE OPÉRATOIRE DES ESSAIS. — Des quantités croissantes de liqueur de blanchiment sont ajoutées dans les différents verres. Dans le premier verre, on met une quantité équivalente à 2 p. 100 de poudre, sur le poids de pâte séchée à l'air. Dans le second, une quantité de liqueur correspondant à 4 p. 100, et ainsi de suite.

Nous avons préparé ainsi deux séries d'échantillons avec la même pulpe. La totalité des verres de la série 1 fut placée dans un bain d'eau maintenue à 20 degrés, tandis que la série 2 fut placée dans un bain dont la température était maintenue à 40 degrés. Le contenu de chaque verre est agité de temps en temps avec une baguette.

On suit dans chaque verre la marche de l'épuisement de la liqueur, au moyen du papier ioduro-amidonné, qui se colore en bleu si l'on y fait tomber une goutte de

solution contenant encore une trace de liqueur non utilisée.

On note pour chaque verre (c'est-à-dire pour chaque proportion de liqueur de blanchiment) le temps nécessaire à l'épuisement complet de la liqueur.

Aussitôt cet épuisement atteint, on sépare la pulpe, au moyen d'un tamis très fin, on la lave soigneusement et on la met à sécher à l'air, en vue d'une classification et comparaison de colorations entre les deux séries.

Nous avons ainsi effectué deux série d'essais (à 20° et 40°) avec la pâte à la soude provenant de la cuisson A (soude NaOH 30 p. 100 du bois sec, concentration 6 p. 100). Pour chaque série, nous avons fait varier la quantité de poudre de blanchiment de 2 à 40 p. 100 en ajoutant dans chaque verre des quantités croissantes de liqueur de chlorure de chaux.

Série I (à 20°). — Dans le tableau suivant, nous avons rapporté les résultats fournis par l'essai de blanchiment à $t = 20^\circ$.

N° des échantillons.	Poudre. %	Liqueur de chlorure de chaux, cm ³ .	Temps nécessaire pour l'épuisement.
1.....	2	1,2	8 minutes.
2.....	4	2,4	15 »
3.....	6	3,6	28 »
4.....	8	4,8	37 »
5.....	10	6,0	47 »
6.....	12	7,2	1 h. 1 »
7.....	14	8,4	1 h. 13 »
8.....	16	9,6	2 h. »
9.....	18	10,8	2 h. 55 »
10.....	20	12,0	3 h. 50 »
11.....	22	13,2	5 h. 30 »
12.....	24	14,4	6 h. 30 »
13.....	26	15,6	8 h. »
14.....	28	16,8	10 h. 30 »
15.....	30	18,0	13 h. 30 »
16.....	32	19,2	17 h. »
17.....	34	20,4	21 h. »
18.....	36	21,6	26 h. 15 »
19.....	38	22,8	31 h. »
20.....	40	24,0	36 h. 30 »

On voit donc que, au début, les premiers cc. de liqueur de blanchiment sont utilisés très rapidement.

De plus, à mesure que la pâte blanchit, le temps nécessaire à l'épuisement d'une même quantité de liqueur croît avec la proportion de liqueur déjà épuisée.

Ces résultats sont mis en évidence par la courbe ci-dessous (à 20°).

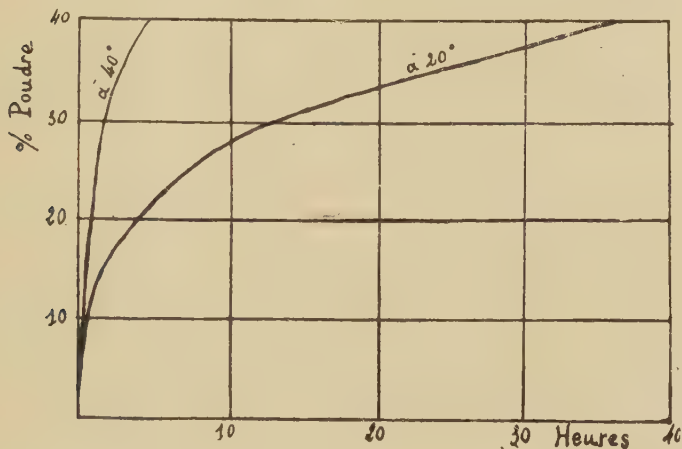


FIG. 1.

On voit ici nettement le ralentissement progressif de l'absorption de la liqueur à mesure que la quantité de celle-ci croît.

Série II (à 40°). — Pour simplifier, nous avons fait varier les pourcentages de poudre de 4 en 4 p. 100 : le premier verre contenant 4 p. 100; le deuxième 8 p. 100; le troisième 12 p. 100, etc.

Voici, dans le tableau suivant, les résultats obtenus :

N ^o des échantillons.	Poudre. %	Liquueur de chlorure de chaux. cm ³ .	Temps nécessaire pour l'épuisement.
1.....	4	2,4	4 minutes.
2.....	8	4,8	10 »
3.....	12	7,2	16 »
4.....	16	9,6	24 »
5.....	20	12,0	41 »
6.....	24	14,4	1 h. 4 »
7.....	28	16,8	1 h. 30 »
8.....	32	19,2	2 h. 14 »
9.....	36	21,6	3 h. 15 »
10.....	40	24	4 h. 35 »

Si nous portons sur un graphique les résultats précédents, nous obtenons la courbe ci-dessus (à 40°).

En comparant les deux courbes, nous voyons que, à 40 degrés, le blanchiment s'effectue beaucoup plus rapidement qu'à la température ordinaire (20°). C'est ainsi que, pour l'épuisement de l'essai contenant 40 p. 100 de poudre, il faut 36 heures 30 à 20 degrés, et seulement 4 heures 35 si l'on opère à 40 degrés.

Nous avons comparé les pulpes lavées et séchées de ces deux séries, et nous avons constaté que les colorations étaient les mêmes pour les essais correspondants. Ainsi, par exemple, l'essai à 36 p. 100 de poudre, n° 18, de la série I (à 20°), est identique à l'essai à 36 p. 100, n° 9, de la série II (à 40°), et tous deux sont crème clair.

En opérant à 40 degrés, on gagne donc un temps considérable, sans nuire à la coloration de la pâte.

TAUX DE CONSOMMATION DE LA LIQUEUR DE BLANCHIMENT.

Si nous prenons pour 100 la quantité totale de poudre nécessaire au blanchiment de la pâte (nous déterminerons plus loin que cette quantité est de 46 p. 100) et que nous considérons la quantité de poudre ajoutée dans chaque

échantillon, comme pourcentage de la quantité totale 46 p. 100, nous aurons le tableau et les courbes ci-dessous :

N ^{os} des échantillons.	Poudre. %	Poudre % de la quantité totale nécessaire au blanchiment.	A 20°. Temps d'épuisement.	A 40°. Temps d'épuisement.
1.....	2	4,35	8 min.	
2.....	4	8,70	15 »	4 min.
3.....	6	13,0	28 »	
4.....	8	17,45	37 »	10 »
5.....	10	21,8	47 »	
6.....	12	26,2	1 h. 1 »	16 »
7.....	14	30,5	1 h. 13 »	
8.....	16	34,8	2 h. »	24 »
9.....	18	39,2	2 h. 55 »	
10.....	20	43,5	3 h. 50 »	41 »
11.....	22	47,8	5 h. 30 »	
12.....	24	52,2	6 h. 30 »	1 h. 4 »
13.....	26	56,5	8 h. »	
14.....	28	60,8	10 h. 30 »	1 h. 30 »
15.....	30	65,2	13 h. 30 »	
16.....	32	69,6	17 h. »	2 h. 14 »
17.....	34	74,0	21 h. »	
18.....	36	78,3	26 h. 15 »	3 h. 15 »
19.....	38	82,6	31 h. »	
20.....	40	87,0	36 h. »	4 h. 35 »

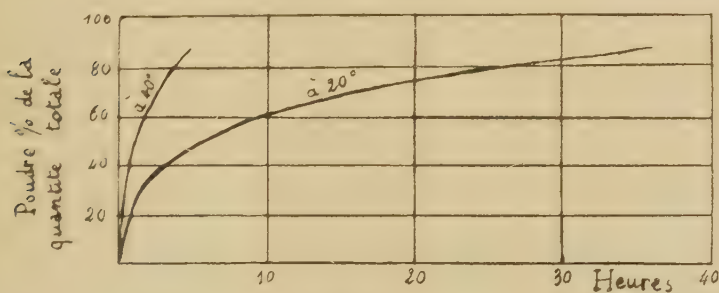


FIG. 2.

Nous voyons qu'en opérant à 20 degrés, l'épuisement de la liqueur de blanchiment est rapide jusqu'à l'échan-

tillon contenant 30 p. 100 de la quantité totale nécessaire au blanchiment.

Ensuite, pour des teneurs plus élevées, on observe un ralentissement très net de la vitesse d'épuisement de la liqueur.

Au contraire, si l'on opère le blanchiment à 40 degrés, on n'observe pas de ralentissement sensible, et un échantillon contenant 90 p. 100 de la quantité totale de poudre nécessaire au blanchiment est épuisé en cinq heures, au lieu de trente-sept heures environ, si l'opération est effectuée à 20 degrés.

CHAPITRE II

PÂTE AU SULFATE

Nous avons voulu comparer à la pâte à la soude la pulpe obtenue par le procédé dit « au sulfate ».

Rappelons brièvement en quoi consiste ce procédé :

Les liqueurs qui ont servi à la cuisson du bois (procédé à la soude) sont conservées en vue de la récupération de la soude. Mais il y a toujours perte de soude. On compense alors cette perte en ajoutant du sulfate de soude.

Pendant la calcination des résidus de la liqueur noire, le sulfate de soude est réduit par les matières organiques, provenant du bois, et se transforme en sulfure.

Ce sel est un agent de cuisson, dont le rôle est excellent puisque l'on obtient ainsi de meilleurs rendements.

Pour obtenir au laboratoire une liqueur de cuisson synthétique, renfermant une teneur en alcali semblable à celle des « liqueurs blanches » industrielles, nous avons opéré ainsi. On met en solution :

90 grammes NaOH par litre	{	Alcali total.
30 » Na ² S »		
20 » CO ³ Na ² , jouant le rôle d'impureté.		

CONDITIONS DE PRÉPARATION DE LA PÂTE. — Pour la cuisson du bois par ce procédé, nous avons opéré de la même façon que dans le cas de la pâte à la soude. Nous avons traité 600 grammes de bois sec, avec une liqueur contenant 30 p. 100 d'alcali total, par rapport au bois sec, avec une concentration de 6 p. 100. La montée en pression (7 kg.) dure deux heures, et l'on maintient la cuis-

son sous cette pression, pendant quatre heures et demie. Nous avons obtenu ainsi une pâte très bien cuite et peu colorée, avec un rendement de 39 p. 100.

Blanchiment.

Nous avons fait sur cette pulpe deux essais de blanchiment (à 20 et 40°) exactement dans les mêmes conditions que celles décrites pour la pâte à la soude.

Les résultats de ces deux essais sont rapportés dans le tableau suivant.

Nos des échantillons.	Poudre. %	Liquueur de chlorure de chaux, cm ³ .	Blanchiment à 20°. Temps d'épuisement.	Blanchiment à 40°. Temps d'épuisement.
1.....	2	1,2	7 min.	3 min.
2.....	4	2,4	15 »	5 »
3.....	6	3,6	28 »	9 »
4.....	8	4,8	48 »	15 »
5.....	10	6,0	1 h. 26 »	21 »
6.....	12	7,2	2 h. 45 »	30 »
7.....	14	8,4	5 h. »	52 »
8.....	16	9,6	8 h. »	1 h. 15 »
9.....	18	10,8	12 h. 30 »	1 h. 40 »
10.....	20	12,0	16 h. 30 »	2 h. 5 »
11.....	22	13,2	20 h. 30 »	2 h. 35 »
12.....	24	14,4	25 h. 30 »	3 h. 15 »
13.....	26	15,6	30 h. 30 »	4 h. 5 »
14.....	28	16,8	36 h. »	5 h. 15 »
15.....	30	18,0	41 h. 30 »	6 h. 30 »

Nous constatons ici encore que le blanchiment effectué à 40 degrés est beaucoup plus rapide. Les échantillons correspondants, dans les deux séries, sont de coloration identique.

En portant ces résultats sur un graphique, nous obtenons deux courbes de même allure que celles que nous avons obtenues pour la pâte à la soude.

En comparant ces courbes entre elles, nous voyons que celles de la pâte au sulfate sont décalées par rapport

à celles de la pâte à la soude; pour un pourcentage donné, la pâte au sulfate utilise moins rapidement la liqueur de blanchiment. Cela met en évidence qu'elle exigera moins de liqueur que la pâte à la soude.

C'est ce que nous vérifierons plus loin.

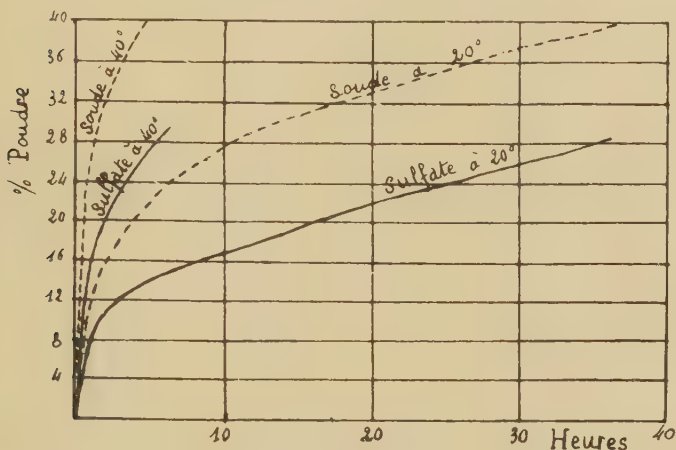


FIG. 3.

TAUX DE CONSOMMATION DE LA LIQUEUR DE BLANCHIMENT.

Comme nous l'avons fait pour la pâte à la soude, prenons pour 100 la quantité totale de poudre nécessaire au blanchiment (soit 30 p. 100), et rapportons à cette quantité celle qui est mise en jeu dans chaque échantillon. Nous obtenons ainsi le tableau ci-contre.

Portant ces résultats sur un graphique, l'on obtient les courbes de la figure 4 ci-après, analogues à celles relatives à la pâte à la soude.

Nous voyons qu'ici encore, en opérant à 20 degrés, il y a un ralentissement net de la vitesse d'épuisement de la liqueur de blanchiment, à partir de l'échantillon contenant 30 p. 100 de la quantité totale de poudre nécessaire au blanchiment.

Au contraire, si l'on opère à 40 degrés, on n'observe pas de ralentissement sensible.

Nos des échantillons.	Poudre. %	Poudre % de la quantité totale nécessaire au blanchiment.	A 20°. Temps d'épuisement.	A 40°. Temps d'épuisement.
1.....	2	6,6	7 min.	3 min.
2.....	4	13,3	15 »	5 »
3.....	6	20,0	28 »	9 »
4.....	8	26,6	48 »	15 »
5.....	10	33,3	1 h. 26 »	21 »
6.....	12	40,0	2 h. 45 »	30 »
7.....	14	46,6	5 h. »	52 »
8.....	16	53,3	8 h. »	1 h. 15 »
9.....	18	60,0	12 h. 30 »	1 h. 40 »
10.....	20	66,6	16 h. 30 »	2 h. 5 »
11.....	22	73,3	20 h. 30 »	2 h. 35 »
12.....	24	80,0	25 h. 30 »	3 h. 15 »
13.....	26	86,6	30 h. 30 »	4 h. 5 »
14.....	28	93,3	36 h. »	5 h. 15 »
15.....	30	100,0	41 h. 30 »	6 h. 30 »

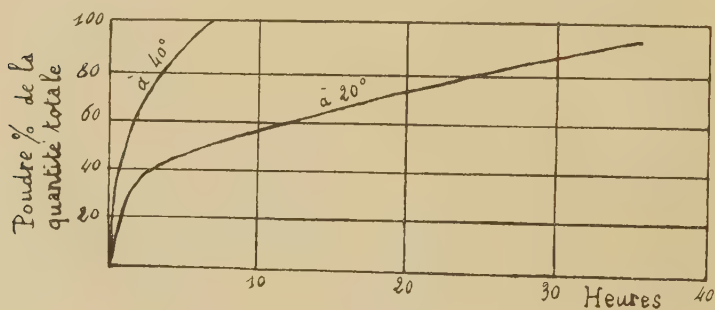


FIG. 4.

CHAPITRE III

RECHERCHES DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS DE CUISSON, SUR LE RENDEMENT EN PATE BLANCHIE

a) Etude comparative du blanchiment des pâtes à la soude obtenues avec diverses concentrations en soude.

Pour nous rendre compte de l'influence qu'exerce sur le rendement final en pâte blanchie la proportion de soude par rapport au bois pendant la cuisson, nous avons fait subir l'opération du blanchiment à nos diverses pâtes brutes. Pour cela, après avoir mis en évidence, par les essais précédents, que le blanchiment à 40 degrés ne nuit en rien, mais au contraire permet un gain de temps très appréciable, nous avons répété sur les diverses pâtes brutes l'expérience du blanchiment à 40 degrés, exactement dans les mêmes conditions pour toutes, suivant la méthode décrite plus haut.

Nous avons porté dans le tableau ci-contre les résultats obtenus, auxquels correspondent les courbes de la figure 5 qui suit.

On voit nettement ici que, à mesure que la proportion de soude utilisée pour la cuisson croît, les courbes deviennent de plus en plus rapprochées.

NUMÉRO des échantillons	POUDRE %	GRAMMES de poudre	LIQUEUR de Chl de chaux en cm ³	TEMPS NÉCESSAIRE A L'ÉPUISEMENT						
				Cuisson 2	Cuisson 3	Cuisson 4	Cuisson 5	Cuisson 6	Cuisson 7	
				h. m.	h. m.	h. m.	h. m.	h. m.	h. m.	h. m.
1 ..	4	0,12	2,4	4	3	5	5	7	»	»
2...	8	0,24	4,8	5	7	11	11	12	12	12
3...	12	0,36	7,2	10	16	23	26	29	»	»
4...	16	0,48	9,6	16	32	46	52	58	1	»
5...	20	0,60	12,0	25	51	1 22	1 28	1 40	»	»
6...	24	0,72	14,4	38	1 24	2	2 28	3	3 15	»
7...	28	0,84	16,8	58	2 10	3	3 55	5	»	»
8...	32	0,96	19,2	1 30	3 20	4 25	6	7 20	8	»
9...	36	1,08	21,6	1 45	4 40	6	8 5	»	»	»
10...	40	1,20	24,0	2 27	6 15	7 50	»	»	»	»
11...	44	1,32	26,4	3 10	7 50	»	»	»	»	»
12...	48	1,44	28,8	4 25	»	»	»	»	»	»
13...	52	1,56	31,2	5 18	»	»	»	»	»	»
14...	56	1,68	33,6	6 30	»	»	»	»	»	»
15...	60	1,80	36,0	7 47	»	»	»	»	»	»

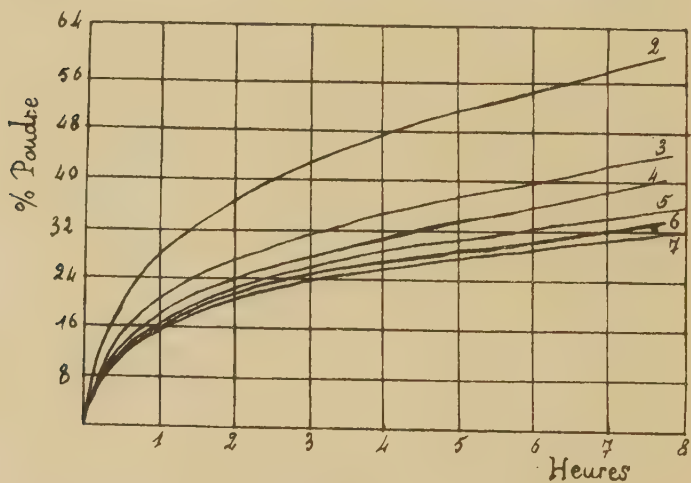


FIG. 5.

b) Détermination de la quantité de poudre nécessaire
au blanchiment de chaque pulpe.

Pour chaque série d'essais, on classe facilement par ordre de coloration décroissante les premiers numéros. Mais, vers la fin, quand on est proche du terme du blanchiment, les colorations deviennent très voisines, et l'on pourrait hésiter à déterminer le taux de poudre auquel la pulpe doit être blanchie.

Pour faire cette détermination de façon exacte, pour chaque pulpe, et pour que les taux déterminés pour chaque série correspondent bien à un même degré de blanchiment, nous avons utilisé la méthode imaginée par le Docteur Helmer-Roschier (1), basée sur le fait suivant.

Si l'on introduit un poids donné de cellulose dans une quantité déterminée de MnO_4K , en solution titrée, l'absorption du permanganate par les matières incrustantes de la cellulose est d'autant plus rapide que la pâte est moins pure. Si l'on détermine exactement cette durée, en opérant dans des conditions bien déterminées, on pourra traduire par un chiffre le degré de délignification de la cellulose à examiner, autrement dit son degré de blanchiment.

On emploie, pour ces déterminations, une solution N/100 de MnO_4K , qu'on acidifie par SO_4H_2 , au moment de l'usage.

MODE OPÉRATOIRE. — 2 grammes de la pâte séchée à l'air, qu'on veut essayer, sont parfaitement désagrégés au mortier, avec 50 cc. d'eau distillée. On verse la pâte liquide ainsi obtenue dans un verre. On met, d'autre part, dans un deuxième verre, 30 cc. de solution de MnO_4K , dont le titre est tel que ces 30 cc. correspondent à 80 cc. de solution N/100, puis on ajoute 1 cc. 6 de SO_4H_2 N. Les deux verres sont placés dans un bain d'eau, maintenu à une température de 20 degrés exactement.

(1) *Pappers och Travarutidskrift for Finland* (Le Papier, mars 1925).

On laisse pendant dix minutes la température s'établir dans les verres. Puis on verse la liqueur de MnO_4K dans le verre contenant la pulpe. Au même instant, on met en marche un compte-secondes. On a soin d'agiter constamment le contenu du verre. Le terme de la décoloration est observé très facilement, et, à ce moment, on arrête le compte-secondes. Il faut avoir bien soin d'opérer à une température bien définie, et toujours identique, pour avoir des résultats comparables, car la température exerce une grande influence sur la vitesse de décoloration.

D'après l'auteur, voici les limites dans lesquelles varie le temps de la décoloration pour diverses celluloses, en opérant à 20 degrés.

Cellulose facilement blanchissable, 70 secondes;
 Cellulose difficilement blanchissable, 50-70 secondes;
 Cellulose moyennement dure, 35-50 secondes;
 Cellulose dure, 25-35 secondes;
 Cellulose très dure, 25 secondes.

Nous avons fait, tout d'abord, une détermination analogue sur nos diverses pâtes brutes. Dans le tableau suivant, nous avons rapporté les résultats obtenus.

Pâtes brutes.	NaOH % bois sec.	Temps en secondes.
—	—	—
Cuisson A.....	30	49
Cuisson au sulfate..	30	28
Cuisson 2.....	26	41
Cuisson 3.....	28	45
Cuisson 4.....	30	49
Cuisson 5.....	32	24
Cuisson 6.....	34	27

Nous voyons donc que toutes ces pâtes brutes entrent dans la catégorie des celluloses dures ou très dures.

Cette méthode nous a servi à déterminer, dans une série d'échantillons, traités avec différents taux de poudre de

blanchiment, quel est celui qu'on peut considérer comme blanchi. Nous partons de l'échantillon crème clair, et prenons successivement les suivants, dans le sens de l'augmentation du taux de poudre.

On note d'abord un accroissement rapide du temps de décoloration, qui va en s'atténuant, puis devient très faible, ceci à partir de sept à huit minutes.

Nous considérons comme blanchi l'échantillon pour lequel la durée de décoloration atteint sept minutes.

Voici, par exemple, une série de déterminations effectuée sur la pâte au sulfate.

Échantillon essayé.	Temps.
26 % poudre.	3 min. 45 sec.
28 % »	6 » »
30 % »	7 » 20 »
32 % »	7 » 35 »

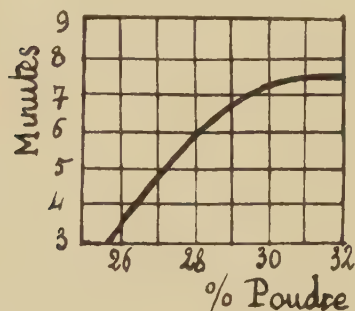


FIG. 6.

Nous voyons qu'à partir de 30 p. 100 de poudre, le temps de décoloration ne varie plus beaucoup et est supérieur à sept minutes. Nous prendrons comme échantillon blanchi celui qui a été traité avec 30 p. 100 de poudre; et nous dirons que le taux de poudre nécessaire au blanchiment de la pâte au sulfate est 30 p. 100.

Nous avons fait des essais identiques pour chaque série d'échantillons d'une même pâte, et nous avons déterminé

ainsi le taux de poudre nécessaire au blanchiment des différentes pâtes.

Voici les résultats qui ont été obtenus :

Pâte essayée.	NaOH % bois sec.	Taux de poudre nécessaire au blanchiment.
Cuisson A.....	30	46 o/o
Cuisson au sulfate..	30	30 »
Cuisson 2.....	26	68. »
Cuisson 3.....	28	52 »
Cuisson 4.....	30	46 »
Cuisson 5.....	32	44 »
Cuisson 6.....	34	40 »

Nous remarquons, tout d'abord, que, à pourcentage égal d'alcali, *la pâte au sulfate nécessite beaucoup moins de chlorure de chaux, pour son blanchiment, que la pâte à la soude (cuisson A).*

Nous constatons de plus que, à mesure que la quantité de soude utilisée pour la cuisson augmente, le taux de poudre nécessaire au blanchiment décroît.

c) Détermination du rendement final en cellulose blanchie.

Nous nous sommes proposé de vérifier si le rendement en cellulose blanchie est influencé par la plus ou moins grande quantité de soude qui a été mise en jeu pour la cuisson. Pour cela, nous avons déterminé, pour nos diverses pâtes, les rendements en cellulose blanchie.

MODE OPÉRATOIRE DU BLANCHIMENT. — Le blanchiment a été effectué de façon identique pour toutes les pâtes, et dans les conditions suivantes :

On pèse 6 grammes exactement de pâte séchée à l'air, dont on détermine l'humidité; cet échantillon est soigneusement désagrégé au mortier en présence de 400 cc. d'eau distillée. Puis la pâte ainsi diluée est versée dans un verre cylindrique, et l'on ajoute la quantité de poudre, préalablement déterminée, comme nous l'avons indiqué

plus haut, nécessaire à son blanchiment. L'opération est effectuée à 40 degrés, en agitant souvent la masse. Au moyen du papier ioduro-amidonné, on suit la marche de l'essai, et lorsque tout le chlorure de chaux a été utilisé, on essore la pulpe blanchie sur un tamis suffisamment fin. Elle est alors lavée avec soin pour la débarrasser complètement de la liqueur de blanchiment, puis mise à sécher à l'air et pesée lorsque le séchage est suffisant. On détermine exactement l'humidité restant dans la cellulose blanchie, puis on calcule le rendement sur la pâte sèche.

Voici, dans le tableau suivant, les résultats que nous avons obtenus :

Pâte.	NaOH % bois sec.	Perte au blanchiment.	Rendement pâte blanchie % bois sec.
Cuisson 2.....	26	8,6 o/o	35,6
Cuisson 3.....	28	7,6 »	35,5
Cuisson 4.....	30	6,2 »	35,2
Cuisson 5.....	32	6,2 »	35,3
Cuisson 6.....	34	6,1 »	35,0
Cuisson A.....	30	6,2 »	35,2
Cuisson au sulfate..	20	5,9 »	36,7

CONCLUSIONS

Pâte à la soude

Les résultats qui précèdent montrent que le rendement final en pâte blanchie ne subit pas sensiblement de variations, que l'on ait employé beaucoup de soude à la cuisson et peu de chlorure de chaux au blanchiment, ou inversement. Mais ceci dans les limites des essais ci-dessus : Nous sommes toujours resté dans les conditions permettant d'obtenir une bonne cuisson normale, et il est évident qu'un très gros excès de soude, pendant la cuisson, ou au contraire une trop faible proportion, conduiraient à l'obtention de pâtes trop cuites, ce qui abaisserait le rendement, ou très incomplètement délignifiées, et pratiquement non blanchissables.

Nous pouvons donc conclure que, tout en restant dans les limites des conditions d'une cuisson normale, l'on aura intérêt à employer une forte proportion de soude. La pâte obtenue sera plus facilement blanchissable et nécessitera moins de chlorure de chaux. Le rendement en pâte brute sera peut-être légèrement abaissé, mais le rendement final en cellulose blanchie n'en sera pas modifié.

Pâte au sulfate

Remarquons, enfin, les avantages que présente la cuisson au sulfate. Nous avons vu en effet que le rendement en pâte brute était, à pourcentage égal d'alcali, plus élevé pour la pâte au sulfate que pour la pâte à la soude (39 p. 100 au lieu de 37,5); nous avons vu également que

la pâte au sulfate nécessite beaucoup moins de chlorure de chaux pour son blanchiment que la pâte à la soude correspondante (30 p. 100 au lieu de 46 p. 100). Nous comparons maintenant, en comparant les résultats du tableau précédent, que le rendement en cellulose blanchie de la pâte au sulfate est nettement supérieur à celui de la pâte à la soude correspondante. Le procédé « au sulfate présente donc le gros intérêt de demander moins de chlorure de chaux pour le blanchiment de la pâte brute, tout en donnant un rendement supérieur en cellulose blanchie ».

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES GOUDRONS SOLUBLES DE BOIS DE PIN MARITIME

INTRODUCTION

La distillation du bois de pin maritime fournit, en outre du goudron décanté et du charbon de bois, un liquide appelé jus pyroligneux, qui contient lui-même, en solution dans l'eau: acide acétique, méthylène (alcool méthylique et acétone) et une certaine quantité de goudron (10 à 20 p. 100). Quand on redistille les jus pyroligneux pour séparer le méthylène et l'acide acétique, ce goudron reste dans la cornue. C'est un goudron assez noir et assez fortement hygroscopique, que l'on désigne sous le nom de goudron de vinaigre.

Ce goudron est presque complètement insoluble dans l'eau. De cette insolubilité, la plupart des auteurs concluent qu'il est formé de goudron de bois maintenu en dissolution dans le jus pyroligneux par le méthylène et l'acide acétique qui y sont contenus. Mais nous verrons que cette explication est fausse, car, si l'on distille le jus pyroligneux sous pression réduite, le goudron de vinaigre obtenu est presque entièrement soluble dans l'eau.

Peu de recherches ont été faites, à notre connaissance, sur ces goudrons solubles. A signaler seulement le travail de P.-F. Hawley et Calderwood ⁽¹⁾ sur les goudrons solubles obtenus dans la carbonisation de l'érable : Ces auteurs tirent de leurs recherches les conclusions suivantes :

1° Les goudrons dissous, obtenus par évaporation du pyroligneux dans le vide, sont en partie solubles dans l'eau. Ils considèrent cependant que les acides et le méthanol jouent un rôle positif vis-à-vis de la solubilité.

2° La composition du goudron dissous diffère de celle du goudron de décantation, et la proportion de ce goudron que l'on obtient par distillation varie suivant les conditions mêmes de cette distillation;

3° Le goudron dissous est peu distillable à la pression atmosphérique. Sous pression réduite, 45 p. 100 environ sont distillables sans décomposition appréciable;

4° Il renferme en assez grande quantité des composés acides et phénoliques;

5° Il est moins résistant que le goudron de décantation à l'action décomposante ou polymérisante de la chaleur;

6° Certaines fractions de ces goudrons solubles ont des propriétés colorantes.

Les auteurs n'ont pu, dans cette étude, déterminer de constituants bien définis.

Dans notre travail, fait en collaboration avec M. G. Dupont, nous avons voulu pousser plus à fond l'étude de la composition de ces goudrons solubles.

Ces goudrons sont, en effet, en assez grande abondance, et nous ont semblé dignes d'intérêt, à cause de leurs applications pratiques possibles soit pour leurs propriétés tinctoriales, soit pour leurs propriétés tannantes, soit pour leurs propriétés antiseptiques.

Nous nous sommes attachés plus spécialement à l'étude

(1) *Ind. Eug. Ch.*, vol. 17, p. 149 (1923).

des pyroligneux fournis par la distillation du pin maritime, pyroligneux particulièrement riches en goudrons.

Pour essayer de séparer les constituants différents de ces goudrons, en évitant le plus possible les polymérisations et les résinifications, nous avons abordé le problème de diverses façons :

- 1° Par neutralisation et action des solvants;
- 2° Par épuisement, par les solvants organiques;
- 3° Par distillation et rectification sous un vide élevé.

Nous verrons que cette dernière méthode seule nous a permis d'extraire, à l'état de pureté, un certain nombre de constituants et de déterminer, dans la plupart des cas, assez complètement leur nature. Cependant nous ne l'avons prise qu'en dernier ressort, car elle résinifie plus de 50 p. 100 de goudron.

Notre étude a montré, en tout cas, que la composition de ces goudrons solubles est extrêmement complexe.

Ces goudrons ne semblent pas contenir de proportions notables de composés phénoliques vrais, mais des composés hydrocycliques et hétérocycliques, riches en oxygène (fonctions acides, alcooliques, aldéhydiques et oxydiques), qui sont pour la plupart doués de propriétés réductrices et qui, sous l'influence des alcalis, des acides ou de la chaleur, se résinifient ou se polymérisent. Ces propriétés, ainsi que la complexité du produit, rendent cette étude très délicate.

CHAPITRE PREMIER

EXTRACTION DU GOUDRON SOLUBLE

Les pyroligneux dont nous avons fait l'étude provenaient de la distillation de bois de pin maritime; ils étaient obtenus dans une usine de la région landaise, distillant en petites cornues.

Le pyroligneux brut a été soumis à la distillation, au bain-marie, dans un vide de 20 millimètres. Le résidu goudronneux obtenu à 100 degrés était de 17,7 p. 100 du poids initial. Les eaux de distillation ont une coloration jaune et présentent une acidité très nette. Elles contiennent des acides gras, de l'alcool allylique (fixation de brome) et certaines fractions entraînables des goudrons dissous.

Le résidu goudronneux est presque entièrement soluble dans l'eau. C'est un goudron de couleur brun foncé, très visqueux, présentant un goût de caramel et une réaction acide.

L'acidité du goudron brut correspond à 15,75 p. 100 d'acide acétique.

CHAPITRE II

ESSAIS DE FRACTIONNEMENT DES GOUDRONS SOLUBLES

Ces goudrons solubles sont très sensibles à la pyrogénéation. C'est pourquoi nous avons essayé tout d'abord des méthodes chimiques de séparation ou des dissolutions fractionnées. Mais l'emploi de ces procédés de séparation ne nous a pas permis d'obtenir des constituants parfaitement définis, et ce n'est que devant leur échec que nous avons fait appel au fractionnement par distillation dans le vide élevé.

Toutefois les résultats fournis par le premier groupe des méthodes permettent d'en déduire quelques indications sur la nature des produits, et c'est pourquoi nous croyons devoir les indiquer ici.

PREMIER ESSAI.

Séparation des constituants par neutralisation.

Nous avons tout d'abord essayé de séparer les constituants acides des constituants neutres.

Dans ce but, 500 grammes de goudron ont été traités par un excès de soude à 36 degrés B (150 grammes). Puis la solution ainsi obtenue a été soumise à des extractions par la benzine.

L'extraction répétée cinq fois a fourni 69 grammes d'un goudron fluide, noir, en grande partie insoluble dans l'eau (Rendement, 13,8 p. 100). Ce goudron ressemble beaucoup par ses propriétés au goudron de décantation.

La solution aqueuse, non soluble dans la benzine, a été concentrée dans le vide. On obtient ainsi 514 grammes d'un produit très visqueux, non cristallisable. Si l'on traite une partie de ce produit par cinq à six volumes d'eau, on peut le séparer en deux fractions :

1° L'une, B², la moins importante, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool ;

2° Une fraction B¹ soluble, au contraire, dans l'eau, fortement colorée en noir, et ne se décolorant pas par le noir animal ni le noir actif.

La proportion totale de produit insoluble dans l'eau est nettement plus abondante que dans le produit initial, ce qui permet de conclure que des produits résineux se sont formés sous l'action de l'alcali.

Cependant, nous avons voulu tenter d'isoler par leurs sels quelques acides définis. Pour cela, nous avons traité la solution B¹ par les sels de différents métaux lourds : acétate neutre et acétate ammoniacal de plomb, acétate de chaux, acétate de baryum, acétate de zinc. Mais nous n'avons obtenu que des traces de précipités. Les sels de cuivre et, en particulier, la liqueur de Fehling, sont fortement réduits.

DEUXIÈME ESSAI.

Traitement direct du goudron par les solvants organiques.

L'échec des essais précédents nous a amenés à essayer l'action directe des solvants sur le goudron concentré primitif. Les solvants que nous avons utilisés ont été la benzine et l'éther, qui ne dissolvent que très incomplètement le goudron.

A. — EXTRACTION A LA BENZINE.

L'essai a été effectué sur un kilogramme de goudron soluble. Nous l'avons soumis à quatre extractions succes-

sives par son volume de benzine. Il a été ainsi obtenu deux fractions :

a1 : soluble dans la benzine, 140 grammes, soit 14 p. 100 ;

a2 : insoluble dans la benzine, 860 grammes, soit 86 p. 100.

Chacune de ces fractions a été traitée par l'eau et a pu être ainsi séparée en deux nouvelles fractions distinctes, de sorte que le fractionnement final peut se résumer comme suit :

Goudron soluble initial.

(1.000 grammes soumis à l'épuisement par la benzine.)

FRACTION a_1

(soluble dans la benzine. Rt = 14 %).

Caractères : noir, fluide.

Acidité (calc. en acide acétique) 13,2 %

Indice de Cu (calc. en sucre interverti).... 55,5 »

Soluble dans les alcalis 99,5 »

Par traitement par l'eau :

FRACTION b_1

(insoluble dans l'eau.

Rt = 2,8 %).

FRACTION b_2

(soluble dans l'eau.

Rt = 11,2 %).

Acidité..... 16,5 % Acidité..... 12 %

Indice de cuivre..... 50 » Indice de cuivre..... 59,5 »

FRACTION a_2

(insoluble dans la benzine. Rt = 86 %).

Caractères : brun jaune, très visqueux.

Acidité..... 15 %

Par traitement par l'eau :

FRACTION c_1

(insoluble dans l'eau.

Rt = 13,7 %).

(Très soluble dans l'alcool.)

FRACTION c_2

(soluble dans l'eau.

Rt = 72,2 %).

(Assez fluide, blanc.)

Indice de cuivre..... 52,6 % Acidité 13,5 %

Indice de cuivre 33,3 »

Aucune de ces fractions ne cristallise notablement.

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

a) Sur l'ensemble du goudron, 16 p. 100 environ seulement sont réellement insolubles dans l'eau. D'ailleurs, ces fractions insolubles ne sont précipitées que par une grande dilution. Dans les solutions concentrées de goudron, elles ne précipitent pas ;

b) Toutes les fractions possèdent une assez forte acidité et un indice de Cu élevé.

- Etude chimique de la fraction C².

Cette fraction, qui constitue 72 p. 100 du goudron total, a été étudiée, au point de vue chimique, dans le but d'en rechercher des dérivés définis.

La solution de C² dans le mélange alcool-éther ou encore dans l'acétone laisse déposer lentement de fines aiguilles, mais en trop faibles proportions pour nous permettre de les étudier. C'est là un constituant présent en très faible proportion dans le goudron, car on le retrouve dans diverses préparations, mais toujours en aussi petite quantité.

Essai d'isolement d'un acide par ses sels.

a) *Sels de zinc.* — Une solution de C² a été neutralisée par CO³Zn; après filtration et évaporation, on n'obtient qu'un résineux goudronneux, non cristallisé.

b) *Sels de Ba.* — Nous avons neutralisé par la baryte (jusqu'au virage de la phtaléine) la solution de C². Après évaporation à sec on obtient une masse goudronneuse dans laquelle on aperçoit quelques cristaux, mais trop rares pour en permettre l'étude.

Essai d'isolement d'un produit cétonique ou aldéhydique.

La phénylhydrazine, en solution avec un excès d'acide acétique, donne avec C² un précipité huileux incristallisable.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine ne nous a pas donné non plus de dérivé cristallisé.

Analyse du goudron C². — La combustion de C² nous a donné la composition suivante :

C.....	56,79	°/°
H.....	8,55	»
O.....	34,66	»

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans l'eau et trouvé égal à :

192 pour une concentration ...	2,09	°/°
190 pour une concentration ...	9,28	»

La formule moyenne attribuable serait donc C⁹H¹⁶O⁴=188, mais la détermination de l'acidité conduit à un poids moléculaire (en supposant que l'on ait affaire à un seul corps mono-acide)

$$M=444.$$

On doit donc en conclure que le produit C² est un mélange, ce que la suite a, d'ailleurs, amplement vérifié.

Pyrogénéation de C². — Sous l'action de la chaleur, C² est insolubilisé dans d'assez fortes proportions. Ainsi, par exemple: 15 grammes de goudron, après un chauffage de deux heures à 120 degrés, ont donné 4 gr. 57 d'insoluble, soit 11,8 p. 100.

Essai de séparation de C² par l'éther. — La fraction C² a été soumise à des extractions répétées par l'éther (volume égal). La séparation était suivie en titrant, à chaque extraction, l'acidité de la solution d'éther. 190 grammes de C² ont été ainsi traités. L'acidité de l'éther va en décroissant, à partir de 4 gr. 7 (en acide acétique). A la dix-huitième extraction, il ne reste plus dans l'éther que 0 gr. 07 d'acidité. On a pu extraire ainsi au total : 18 gr. 466 d'acide (calculé en acide acétique).

Quant au goudron résiduel, une faible portion seulement est devenue insoluble dans l'eau: 1 gr. 5 sur 65 grammes 3 de goudron total.

Aucune des deux fractions ainsi obtenues n'est un produit pur.

Etude chimique de la fraction C¹.

Nous avons également étudié la fraction C¹, insoluble dans l'eau et dans la benzine, mais très fortement soluble dans l'alcool. En traitant la solution alcoolique de C¹ par la potasse alcoolique, nous avons obtenu un précipité de sel de K (29,73 pour 100 de précipité).

L'analyse de ce sel indique comme poids moléculaire de l'acide correspondant: $M=253$.

L'analyse de l'acide régénéré du sel de soude donne :

C.....	55,77	°/o
H.....	5,99	»
O.....	38,24	»

La formule moyenne de cet acide serait donc (en le supposant monobasique) :



pour lequel on a

C.....	56,6	°/o
H.....	5,5	»
O.....	37,8	»

Malheureusement, ce produit n'est pas cristallisé.

Le procédé ci-dessus nous a donc permis de séparer par simple solubilité les constituants des goudrons liquides en un certain nombre de groupes. Ces constituants sont, les uns acides, d'autres à fonctions aldéhydiques, mais la plupart comportent des fonctions alcooliques et semblent étroitement apparentés aux sucres.

Aucun de ces produits n'a, malheureusement, pu être obtenu à l'état cristallisé et chimiquement pur (si ce n'est une très faible quantité d'aiguilles cristallines).

La fraction principale du fractionnement, C², est encore visiblement complexe, puisqu'une proportion importante demeure insoluble dans l'éther.

B. — ESSAIS DE SÉPARATION PAR EXTRACTION A L'ÉTHÉR.

La dissolution dans l'éther du goudron soluble n'est que très incomplète et la solubilité des divers constituants est très faible. Nous avons donc utilisé pour ces essais un appareil (représenté par la figure ci-dessous) permettant de conduire l'extraction de façon méthodique. L'éther d'extraction est chauffé dans le ballon A, les vapeurs sont condensées dans le réfrigérant B, et l'éther redescend

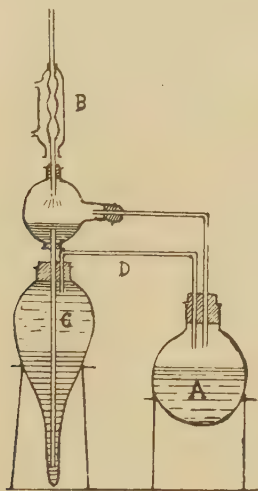


FIG. 7.

dans l'ampoule C, contenant le goudron à épuiser. Les gouttelettes d'éther traversent ainsi toute la masse du goudron et la solution éthérée revient au ballon A par le tube D.

Nous avons ainsi soumis à l'épuisement 1.786 grammes de goudron. La marche de l'opération était suivie par titrage de l'éther extrait du ballon A. L'éther d'extraction était renouvelé tous les jours, dans A. Lorsque l'acidité de l'éther prélevé dans le ballon A est devenue très faible (0 gr. 04 p. 100 en acide acétique), l'extraction a été arrêtée. L'opération a duré douze jours. Le poids de

résidu insoluble a été de 680 grames. L'éther a donc dissous 61 p. 100 du goudron primitif. Au moyen d'une extraction à l'eau, chacune de ces fractions a été, elle-même, séparée en deux.

Cette séparation et les caractéristiques des fractions obtenues peuvent être résumées dans le tableau suivant :

Goudron soluble.

Extrait du pyroligneux par évaporation dans le vide : 1.786 grammes.

L'épuisement à l'éther donne :

A. SOLUBLE DANS L'ÉTHER.

1.100 grammes (61 %). Huile brune assez fluide.

Par traitement à l'eau :

α_1 (soluble dans l'eau).		α_2 (insoluble dans l'eau).	
893 grammes	50 %	207 grammes	11,5 %
Huile brune fluide.		Goudron noir épais.	
Acidité	17,28 %	Acidité	13,68 %
Indice de cuivre	83,3 »	Indice de cuivre	150,2 »

B. INSOLUBLE DANS L'ÉTHER.

680 grammes (38 %). Huile noire très visqueuse.

Par traitement à l'eau :

β_1 (soluble dans l'eau).		β_2 (insoluble dans l'eau).	
520 grammes	29,3 %	160 grammes	8,9 %
Huile noire fluide.		Goudron noir épais.	
Acidité	9,24 %	Acidité	10,8 %
Indice de cuivre	55,5 »	Indice de cuivre	156,2 »

Les fractions α_1 et β_1 (solubles dans l'eau), sont plus fluides et moins colorées que les fractions insolubles dans l'eau; elles sont, de plus, beaucoup moins réductrices que ces dernières.

Les fractions solubles dans l'éther sont plus acides que les fractions insolubles dans l'éther.

Voici les résultats que nous a fournis l'étude de ces diverses fractions :

Fraction α^1 . — La combustion nous a donné la composition suivante :

C....	47,30	o/o
H.....	8,34	»
O.....	44,36	»

Le poids moléculaire moyen, déterminé par la cryoscopie dans l'eau, a été trouvé égal à 140. La formule moyenne calculée serait donc : $C^{35} H^{12} O^4$. Il est visible que l'on a affaire à un mélange. Nous avons essayé d'en obtenir des dérivés définis.

La solution de α^1 dans le mélange alcool-éther, ou dans l'acétone, laisse déposer lentement de fines aiguilles cristallines, mais en si faible proportion que nous n'avons pu les étudier.

Nous avons essayé d'isoler un produit aldéhydique ou cétonique. Pour cela, nous avons fait agir la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, la sémicarbazide. Mais nous n'avons pu obtenir aucun dérivé cristallisé.

Cependant le chlorure de benzoyle, en présence d'un excès de soude, nous a donné de petites quantités (1,5 pour 100) d'un dérivé benzoylé, fondant à 200-201 degrés, corps que nous retrouverons plus loin, dans l'étude des fractions de distillation.

Enfin nous avons essayé d'isoler les acides contenus dans cette fraction. Dans ce but, nous avons traité par l'éthylate de sodium une solution alcoolique de α^1 afin de précipiter les sels de soude. Puis nous avons fait agir l'acide sulfurique sur le précipité en vue de régénérer les acides correspondants.

Ce traitement a donné lieu à une résinification notable et ne nous a donné aucun constituant défini.

Etude de β^1 . — L'analyse de cette fraction nous a donné :

C....	44,6	o/o
H.....	6,8	»
O.....	48,6	»

Par la cryoscopie dans l'eau, le poids moléculaire a été trouvé égal à 150.

La formule moyenne est donc voisine de $C^{5,2} H^{9,5} O^{9,2}$.

Cette fraction est encore, évidemment, un mélange et nous n'avons pu en séparer aucun constituant défini.

En résumé donc, par l'action des solvants (benzine, éther, eau), nous avons pu séparer les goudrons solubles en un certain nombre de fractions, mais qui toutes se sont montrées très complexes; ces méthodes ne nous ont donc pas permis de séparer en proportion appréciable de constituants définis des goudrons solubles.

Toutefois, cette étude montre que ces goudrons sont surtout constitués par des corps se rapprochant des caramels, riches en oxygène, solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais très peu solubles dans les solvants organiques.

Nous avons été ainsi amenés à essayer d'obtenir des constituants définis par le fractionnement des goudrons solubles, au moyen d'une distillation sous un vide élevé.

CHAPITRE III

ETUDE DES GOUDRONS SOLUBLES PAR DISTILLATION FRACTIONNEE

Une bonne partie des goudrons solubles peut être distillée au-dessous de 100 degrés (50 p. 100 environ) si l'on opère sous un vide de 1 à 3 millimètres. Le reste est constitué surtout par les fractions les plus riches en oxygène, souillées de produits de pyrogénéation, insolubles dans l'eau, dont la proportion est accrue par la durée de la distillation et par l'augmentation de la pression.

Voici par exemple ce que nous avons obtenu dans la distillation de 500 grammes de goudron soluble.

Par une première distillation nous avons séparé le goudron en quatre fractions que nous avons soumises à une redistillation, sous un vide de 3 millimètres (sauf pour les deux premières fractions, distillées sous un vide de 12 à 15 millimètres).

En regard de chaque fraction sont indiqués les indices de cuivre et l'acidité.

Vide.	Fractions. N°	Ébullition.	Poids. gr.	Indice de Cu.	Acidité en acide acétique. %	
12 à 15 m/m...	1	50-80	26	61,6	25,26	
»	2	80-95	13	60,4	10,26	
2 à 3 m/m...	3	78-80	24	57,6	8,88	A
»	4	80-98	10	»	»	
»	5	98-109	16	53,0	16,50	B
»	6	110-115	19	50,7	21,48	
»	7	115-118	20	56,7	22,38	
»	8	118-120	18	60,6	23,28	
»	9	120-125	21	66,1	15,75	C
»	10	125-130	22	66,4	13,20	
»	11	130-135	15	80,4	14,28	
»	12	135-140	27	78,9	12,54	

Le total que l'on peut ainsi obtenir en deux distillations est donc de près de 50 p. 100. Ces diverses fractions se présentent sous forme d'huiles blondes pour les premières, de plus en plus rouges à mesure que la température s'élève.

Les premières fractions sont très fluides, les dernières assez fortement visqueuses. Elles possèdent une saveur brûlante (goût caractéristique de fumée); elles se colorent

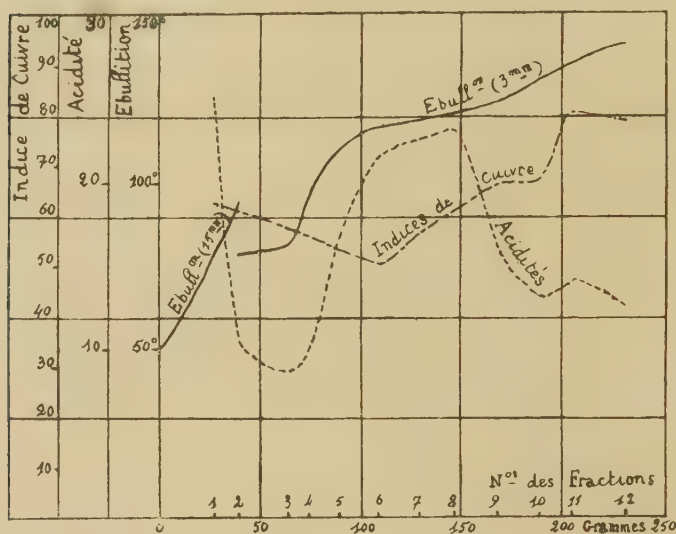


FIG. 8.

assez rapidement au contact de l'air. Le résidu de la distillation est un goudron noir encore partiellement soluble dans l'eau, et à goût de caramel.

Sur les courbes de distillation, on constate divers paliers qui mettent en évidence la complexité de la matière.

Les fractions A (78-80 et 80-98) cristallisent abondamment par refroidissement. Nous reviendrons plus loin sur ce constituant cristallisé.

ESSAI DE DISTILLATION DU GOUDRON EXTRAIT A L'ÉTHÉR. —

Afin de nous rendre compte de l'effet de l'extraction par l'éther sur la séparation des produits, nous avons soumis à la distillation, dans les mêmes conditions, le goudron extrait à l'éther. Voici les résultats que nous avons obtenus :

1° Distillation sur 300 grammes :

(Sous 15-20 m/m) 35,80..	22 grammes, soit	7,3	%
(Sous 3 m/m) 100.....	44	»	» 14,7 »
» 100-125....	72	»	» 24,0 »
» 125-150....	35	»	» 11,7 »
Brai résiduel.....	112	»	» 37,3 »

2° Rectification sous 3 millimètres (1^{re} fraction exclue):

65.....	15 grammes, soit	5	% cristal.	} A
65-73.....	13	»	» 4,3 » cristal.	
74-80.....	6	»	» 2 » cristal.	
80-100.....	18	»	» 6,0 »	
100-110.....	16	»	» 5,3 »	
110-112.....	26	»	» 8,6 »	
112-120.....	16	»	» 5,3 »	
120-140.....	16	»	» 5,3 »	
Brai résiduel....	21	»	» 7 »	

En résumé, le goudron extrait à l'éther donne moins de brai résiduel que le goudron brut, et davantage de produit cristallisé. Mais ce bénéfice ne compense pas les difficultés de l'extraction à l'éther. Nous avons donc, dans ce qui suit, traité directement le goudron soluble initial.

Etude des fractions de distillation.

Nous avons repris le fractionnement sur 4 kilogrammes de goudron soluble obtenus par évaporation dans le vide des pyroligneux. Un premier fractionnement de ces 4 kilos a été fait en deux parties. Il a été ainsi recueilli, en tout, 1.991 grammes de produits distillables

(soit 50 p. 100 environ), qui ont été réunis et à nouveau fractionnés. Ce fractionnement a donné :

Vide.	Fractions. N ^o	Ébullition.	Poids. gr.	Observations.
15 à 20 m/m...	1	30-45	214	»
»	2	45-60	169	»
»	3	60-90	107	»
3 m/m.....	4	70	203	»
»	5	70-100	273	Cristal. A. 50 gr.
»	6	100-110	69	Cristal. A'. 18 gr.
»	7	110-115	43	Cristal. A''. 2 gr.
»	8	115-125	175	»
»	9	125-135	59	»
»	10	135-140	223	»
»	11	140-155	120	»

Soit au total 1.655 grammes (41,4 p. 100) de produit redistillé.

Les fractions cristallisées ont été essorées à 0 degré et les produits liquides ont été soumis à une dernière rectification, qui a donné le fractionnement suivant :

Vide	Numéro des fractions	Ébullition	Poids en grammes	Acidité en acide acétique	Indice de Cu (glucose)	Rotations α_D	Indice de réfraction n _D ²⁵	Densité à 15°	Observations
mm.				%	%				
15-20.	1	45	102	37,25	18,9	»	»	»	
—	2	45-50	37	33	58	»	»	»	
—	3	50-55	23	22,27	71,4	»	»	»	
—	4	55-60	26	17,10	75,7	»	»	»	
3	5	45	122	8,68	11,3	»	»	»	
—	6	45-60	39	22,15	30,4	»	1,3880	1,086	
—	7	60-70	36	18,92	49,1	»	1,4235	1,129	
—	8	70-80	103	7,71	40,0	— 0,61	1,4605	1,159	
—	9	80-85	70	8,49	23,5	— 2,25	1,4767	1,139	
—	10	85-90	26	10,10	24,6	— 3,37	1,4863	1,134	
—	11	90-95	41	8,65	26,4	— 5,60	1,4952	1,136	B Crist. Par.
—	12	95-100	29	11,83	29,0	— 5,08	1,4887	1,149	
—	13	100-105	11	14,41	32,0	— 6,83	1,4902	1,162	
—	14	105-110	29	15,68	34,8	— 6,60	1,4847	1,171	B' Crist. Par.
—	15	110-120	34	17,37	33,6	— 6,68	1,4852	1,193	B''
—	16	115-125	106	18,46	45,9	— 2,88	1,4860	1,224	B'''
—	17	118-120	63	12,86	44,5	+ 1,00	1,5035	1,254	
—	18	125-130	142	13,51	45,9	+ 3,20	1,5030	1,268	
—	19	130-135	128	11,77	53,9	+ 5,60	1,5016	1,272	
—	20	135-145	74	9,53	72,0	+ 3,60	1,5027	1,264	

En regard de chaque fraction, nous avons indiqué l'acidité (calculée en acide acétique p. 100), l'indice de cuivre (calculé en glucose p. 100), la rotation, l'indice de réfraction et la densité.

La courbe de distillation (fig. 2) présente deux paliers inclinés, l'un entre 70-83 sous 3 millimètres, l'autre entre 120 et 140, mais les variations importantes des autres propriétés, montrent que ces fractions sont encore loin d'être pures.

ETUDE DES PRODUITS CRISTALLISÉS. — Ces fractionnements nous ont permis d'obtenir une séparation assez abondante de produits cristallisés :

En première rectification :

Fr. 70-100	Fr. solide A.....	50 grammes.
Fr. 100-110	Fr. » A'.....	18 »
Fr. 110-115	Fr. » A''.....	2 »

En deuxième rectification :

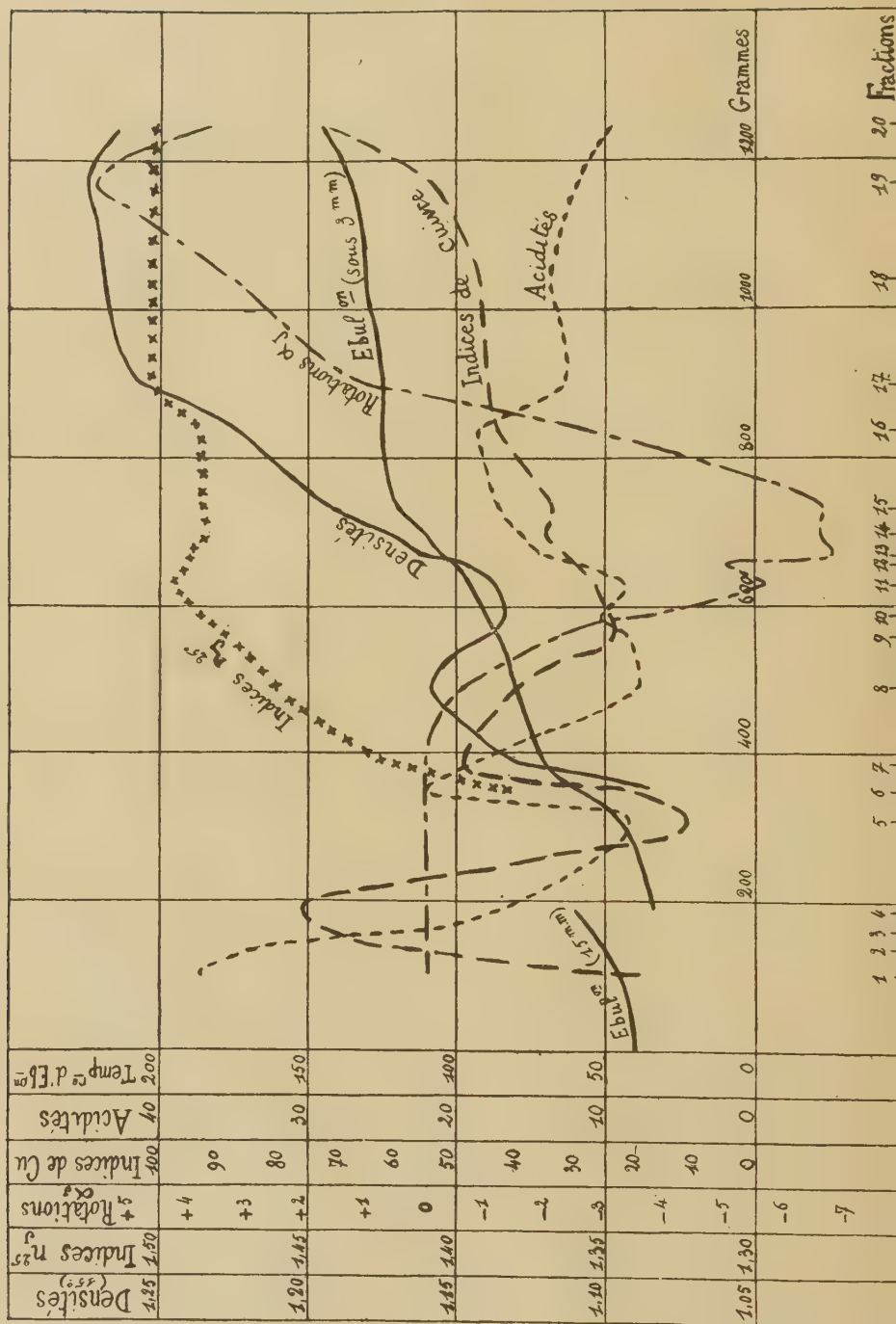
Fr. 90-95	Fr. solide B.....	10 grammes.
Fr. 105-110	Fr. » B'.....	2 »
Fr. 110-120	Fr. » B''.....	5 »
Fr. 115-125	Fr. » B'''.....	6 »

Ces diverses fractions comportent deux constituants, que nous avons pu séparer par cristallisation fractionnée.

Premier constituant cristallisé. — C'est de beaucoup le plus abondant. Il constitue la presque totalité des fractions A et B. Par refroidissement de sa solution dans la benzine, il cristallise en gros prismes, fondant à 104 degrés.

De sa solution dans l'éther de pétrole, il cristallise en fines aiguilles, de même point de fusion. L'analyse de ce corps a donné la composition suivante :

C.....	64,0	°/o
H.....	7,2	»
O.....	28,8	»



Son poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie dans l'acide acétique, a été trouvé de 115.

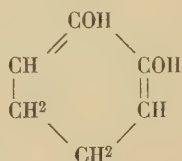
Calculé pour $C_6H^8O^2$.

C.....	64,28	o/o
H.....	7,14	»
O.....	28,56	»

Poids moléculaire=112.

Ce corps donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge violet. Il réduit la liqueur de Fehling. Il est faiblement acide et le virage avec la phénolphthaléine est très peu net. Il ne présente pas les caractères des diphénols, en particulier on n'observe pas de précipité avec l'acétate de plomb, ce qui le distingue de la pyrocatéchine, de laquelle le rapproche son point de fusion.

La formule la plus probable de ce corps est donc celle d'un dihydrodiphénol. On connaît la dihydrorésorcine et la dihydro-hydroquinone. Leurs propriétés chimiques se rapprochent beaucoup de celles du corps qui nous intéresse, mais elles en diffèrent par le point de fusion. Le corps que nous avons obtenu doit être la dihydropyrocatéchine.



Afin de vérifier cette formule, nous avons essayé de faire la synthèse de la dihydropyrocatéchine. Dans ce but, nous avons utilisé la méthode qui a permis à Merling (1) d'hydrogéner la résorcine. Cette méthode consiste à traiter une solution de diphénol par l'amalgame de sodium à l'ébullition. Mais la pyrocatéchine s'est montrée réfractaire à ce mode d'hydrogénation.

(1) *Ann. Der Chemie*, 277, p. 28.

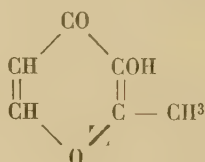
Deuxième constituant cristallisé. — C'est le constituant dominant des fractions A'A'' B'B'' B'''. Par recristallisation dans le benzène, ce corps se présente sous la forme de petits prismes blancs, fondant à 156-157 degrés.

Nous en avons fait l'analyse et deux combustions ont donné les résultants suivants :

	I	II	Calculé pour C ⁸ H ⁶ O ³
	—	—	—
C.....	57,87 %	57,65 %	57,14 %
H.....	4,80 »	5,03 »	4,76 »
O.....	37,34 »	37,32 »	38,10 »
	Poids moléculaire.	Trouvé.	Calculé.
	—	—	—
Par cryoscopie dans le benzène..		125	126
Par acidimétrie		125	

Ce corps, par sa formule, son point de fusion, ses propriétés, s'identifie avec le « Maltol » ou « Acide larixique » ou

3 Oxy — 2 Méthyl — 4.4 Pyrone :



Ce corps a été signalé par divers auteurs :

Brand et Kiliani⁽¹⁾ l'ont obtenu dans les produits de distillation du Malt. W. Feuerstein⁽²⁾ a trouvé du Maltol dans les aiguilles de sapin. A. Pérationer et A. Tamburlo⁽³⁾ l'ont obtenu par extraction de l'écorce du mélèze et ont montré son identité avec l'acide larixique de Stenhouse. Schaefer⁽⁴⁾ a signalé la présence du Maltol

(1) *Ch. Zentralblatt*, 1898 (2), p. 440.

(2) *Berichte der deutsch. Chem. Gesell.*, 34, p. 1804.

(3) *Berichte der deutsch. Chem. Gesell.*, 36, p. 3407.

(4) *Dissert-Halle*, 1909.

dans les goudrons obtenus par la distillation de la cellulose.

En résumé, donc, par distillation des goudrons solubles sous un vide élevé, nous avons obtenu des fractions qui nous ont permis d'isoler deux constituants solides purs: le Maltor $C^6H^6O^3$ et un composé de formule : $C^6H^8O^2$, qui est très vraisemblablement de la dihydro-pyrocatéchine.

Etude des fractions liquides.

PREMIÈRES FRACTIONS DE DISTILLATION. — Ces fractions sont constituées par des acides gras, de l'eau et un corps réducteur.

Nous avons réuni l'ensemble des fractions 45 degrés sous 13 millimètres (poids, 316 grammes) ce qui constituera la fraction I, ainsi que les fractions 45-60 sous 13 millimètre et 45 sous 3 millimètres (208 grammes) que nous appellerons fraction II.

Ces deux fractions ont été traitées par CO^3K^2 sec, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de CO^2 .

Les produits liquides ont été épuisés à l'éther. Nous avons obtenu, par cet épuisement, une huile jaune plus abondante pour la fraction II que pour la fraction I.

L'extrait neutre de II, soumis à une redistillation sous 12-15 millimètres, a donné les fractions suivantes :

α_1 55-65.....	10 grammes.
α_2 65-90.....	4 »
α_3 90-100.....	2 »

RECHERCHE DU FURFUROL ET DU MÉTHYLFURFUROL.

Dans ces fractions neutres, nous avons dosé le furfurool et le méthylfurfurool, dont nous étions en droit de soupçonner la présence. Pour cela nous avons utilisé la méthode de Welbel, Maun et Tollens ⁽¹⁾. 2 grammes de pro-

(1) Ch. Z., 21, 2.

duit sont mis en solution dans HCl à 12 p. 100 (360 cc.). On ajoute 40 cc. d'une solution de phloroglucine préparée à l'avance (11 grammes de phloroglucine sont chauffés avec 300 cc. de HCl à 12 p. 100, puis la solution complétée à 1.500 cc. avec HCl à 12 p. 100). La solution prend une teinte vert foncé.

On laisse au repos seize heures, puis on filtre sur creuset de Gooch. On lave, on sèche à 105 degrés et l'on pèse la phloroglucine totale. Le creuset est placé ensuite dans un bécher avec 20 cc. d'alcool à 95 degrés. On chauffe au bain-marie pendant dix minutes, et on lave ensuite le creuset à l'alcool chaud, jusqu'à ce que le filtrat passe incolore. On sèche le creuset à 105 degrés et l'on pèse.

L'alcool ayant dissous le méthylfurfurolphloroglucine, on a ainsi le poids de furfurolphloroglucine. Par différence, avec le poids total, on obtient le poids de méthylfurfurolphloroglucine, qui a été dissous dans l'alcool.

Pour le dosage global des furfurols, nous avons employé une liqueur titrée d'acécate de phénylhydrazine, avec l'acétate d'aniline comme indicateur coloré.

Voici les résultats que nous avons trouvés :

	Fr. α_1 .	Fr. α_2 .	Fr. α_3 .
Furfurol et méthylfurfurol.	23 %	9,3 %	9,0 %

La présence de ces corps suffit à expliquer les propriétés fortement réductrices du produit.

D'autre part, nous avons caractérisé la présence du furfurol et du méthylfurfurol dans les fractions de distillation suivantes. Nous avons dosé séparément ces produits dans la fraction 45-60 sous 3 millimètres et trouvé

3,79 p. 100 de furfurol;
4,64 p. 100 de méthylfurfurol.

Dans les fractions voisines, un dosage global nous a donné :

Fr. 60-70 (furfurol et méthylfurfurol)...	9,6 %
Fr. 70-80 " " ...	11,8 "
Fr. 80-85 " " ...	3,6 "

Donc, le furfurol et le méthylfurfurol se trouvent en assez grande abondance dans ces fractions passant au-dessous de 90 degrés.

ETUDE DES FRACTIONS ACIDES DE TÊTE.

Les fractions salines ont été concentrées dans le vide. De l'eau seule distille. Le résidu sec (constitué par le sel de potassium) a été repris par de l'acide phosphorique en excès, en vue de déplacer l'acide du sel, et soumis ensuite à l'extraction par l'éther.

Pour la fraction I, l'extrait a donné par distillation :

A la pression ordinaire : 400-415°.....	63 grammes.
» » 415-425°.....	44 ».
Et sous 12-15 millimètres : 40-400°... ..	3 »

Pour déterminer la nature de ces produits acides, nous avons appliqué à ces fractions la méthode de Duclaux, et nous avons pu préciser ainsi que les deux premières fractions contenaient à peu près exclusivement de l'acide acétique; la troisième fraction contient un mélange d'acide acétique et d'acide propionique.

En dehors de ces acides gras et des furfurols, les fractions de tête contiennent une forte proportion de produits qui, sous l'action du carbonate de potasse, se polymérisent ou se résinifient en donnant des corps non distillables à 150 degrés dans le vide, et insolubles dans l'éther. Ce sont de tels corps qui constituent en particulier la majeure partie de la fraction saline II.

FRACTION SALINE II. — Cette fraction a été d'abord traitée par l'alcool, dans l'espoir de séparer les sels de potassium. Mais tout se dissout, sauf un peu de CO_3K_2 . La distillation dans le vide jusqu'à 150 degrés ne donne que de l'eau, et il reste un résidu sec. Ce résidu a été repris par l'acide phosphorique, puis extrait par l'éther. On ne trouve qu'une petite quantité des acides précédents (acé-

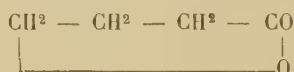
tique et propionique), la presque totalité du produit est insoluble dans l'éther.

FRACTION 70-80. — Cette fraction correspond au centre du premier palier des températures, à un maximum de densité et à un minimum de l'acidité. Elle semble comporter un constituant assez pur.

Nous avons fait l'analyse de cette fraction, et nous avons obtenu les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^6O^2$
C.....	54,13 %	55,81 %
H.....	7,33 »	6,97 »
O.....	38,54 »	22 »
Poids moléculaire (par cryos- copie dans l'eau).....	87	86

D'autre part, par ces constantes physiques, ce corps se rapproche beaucoup de la « butyrolactone ».



Nous avons vérifié cette hypothèse par la détermination de l'indice de saponification. 0 g. 408 de la fraction étudiée ont été saponifiés par 4,80 cc. de NaOH alcoolique normale, tandis que la quantité théorique serait de 4,74 centimètres cubes.

Cette fraction est donc bien à peu près exclusivement constituée de butyrolactone.

D'autre part J. Seib (Lab. der Holyverkohlungs Ind.) signale la présence de ce corps dans les jus pyroligneux.

FRACTIONS DU PALIER 115-130. — Les fractions passant entre 115 et 130 sont assez abondantes et ne présentent que de faibles variations dans l'indice de cuivre et l'acidité.

Par contre la densité et la rotation varient nettement.

Ces fractions ont donné à l'analyse, les résultats suivants :

	Fr. 118-120	Fr. 125-130	Calculé pour	
			C ⁶ H ⁸ O ³	C ⁸ H ¹² O ⁴
C.....	56,54 %	56,41 %	56,25 %	56,60 %
H.....	6,32 »	6,95 »	6,15 »	6,98 »
O.....	37,14 »	36,64 »	37,50 »	36,42 »
Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :				
	150	166	128	172

La saponification par la soude alcoolique de la fraction 118-120 conduirait à un poids moléculaire de $M=83$ (Soit $M=166$, en admettant que deux molécules de soude sont utilisées pour la saponification d'une molécule du corps). Nous n'avons pu extraire du produit saponifié aucun composé défini.

Dérivé benzoylé. — Nous avons fait réagir le chlorure de benzoyle sur la fraction 125-130, en présence d'un excès de soude. On obtient ainsi une masse pâteuse jaune clair que l'on sépare du liquide. On la lave à l'eau (insoluble) pour éliminer la soude, puis on reprend par l'alcool à chaud.

Par refroidissement l'alcool laisse déposer une masse cristallisée, qui par une deuxième cristallisation dans l'alcool donne des cristaux fondant à 83-85 degrés (rendement 12 p. 100).

L'analyse de ce dérivé benzoylé a donné :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁰ O ³
C.....	73,17 %	72,90 %
H.....	4,60 »	4,67 »
O.....	22,23 »	22,49 »
Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène)	223	214

Ce corps serait donc le benzoate d'un alcool de formule :



Nous avons essayé de libérer par saponification l'alcool éthérifié par l'acide benzoïque. Nous avons constaté que dans la saponification à 100 degrés par la soude alcoolique, une molécule de soude est neutralisée par 72 g. 6 de produit. Il faut donc admettre que trois molécules de soude ont été utilisées par une molécule de l'éther benzoïque. Il ne nous a pas été possible d'isoler le produit de cette saponification.

Cet alcool C^6H^5O OH semble ne pouvoir être qu'un diphénol. Toutefois les monobenzoates des trois diphénols sont connus, et les points de fusion sont différents de ceux trouvés par nous.

Ce fait est dû, peut-être, à ce que notre benzoate n'était pas suffisamment pur, la quantité que nous possédions étant trop faible pour pousser plus avant nos purifications.

Il semble d'ailleurs que cet alcool en $C^6H^6O^2$ ne préexiste pas dans le produit initial, car la teneur en oxygène est beaucoup plus élevée. D'après l'analyse, le benzoate obtenu paraît dériver d'un alcool en $C^6H^8O^3$ dominant dans la fraction 125-130, et qui est déshydraté par l'action du chlorure de benzoyle. Cet alcool serait, par suite, un oxyhydrodiphénol.

Dérivé acétylé. — D'autre part, nous avons fait réagir sur cette fraction 125-130 de l'anhydride acétique en excès, pendant six heures, au bain-marie. Nous avons ainsi obtenu un dérivé acétylé insoluble dans l'eau, qui, par distillation vers 125 degrés sous 3 millimètres, donne un liquide jaune clair visqueux (accompagné de produits à point d'ébullition plus élevé). Le rendement est d'environ 30 p. 100.

L'analyse de ce dérivé acétylé nous a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^4$
C.	60,73 %	61,60 %
H.	5,64 »	5,20 »
O.	33,63 »	33,20 »
Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène)	185	194

Ce corps est donc visiblement la diacétine (impure) du dialcool, ou diphénol $C^6H^6O^2$, dont nous avons obtenu par ailleurs le monobenzoate.

FRACTIONS 130-135 ET 135-140. — Ces fractions ont des poids moléculaires nettement plus élevés que les précédentes, et leur viscosité s'accroît fortement avec la température d'ébullition. Nous avons fait l'analyse de ces fractions, et nous constatons qu'elles ne diffèrent pas beaucoup, dans leur composition, des fractions précédentes.

	Fr. 130-135	Fr. 135-140	Calculé, pour $C^8H^{12}O^4$
C.....	54,24 %	55,35 %	55,81 %
H.....	6,73 »	6,58 »	6,97 »
O.....	39,03 »	38,07 »	37,22 »
Poids moléculaire (cryosco- pie dans l'acide acétique)..	495		172

Ces fractions sont jaune clair, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, très peu dans les autres solvants organiques.

La fraction 130-135, la plus abondante et la plus homogène, semble contenir un corps de formule voisine de $C^8H^{12}O^4$.

Dérivé benzoylé. — Comme nous l'avons fait pour la fraction précédente, nous avons traité cette fraction 130-135 par le chlorure de benzoyle, en présence d'un excès de soude.

On obtient ainsi une masse jaune, pâteuse, qu'on dissout dans l'alcool à chaud. Par refroidissement, il cristallise, en très petits cristaux, un corps très peu soluble dans l'alcool, fondant à 198-200 degrés.

A l'analyse, ce dérivé a donné la composition suivante (1) :

(1) C'est le même dérivé benzoylé que nous avons obtenu à partir de

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{10}O^2$
C.....	80,00 o/o	80,00 o/o
H.....	4,72 »	4,76 »
O.....	15,28 »	15,24 »
Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène).....	276	210

Ce composé serait le benzoate d'un alcool C^7H^6O . Comme dans le cas du dérivé précédant, la saponification conduit à une destruction de la molécule.

la fraction α^1 (extraite du goudron primitif par l'éther et par l'eau),
Ce dérivé benzoylé, fondant à 200 degrés, nous a donné à l'analyse :

C.....	79,22 o/o
H.....	4,50 »
O.....	16,28 »

CONCLUSIONS

Dans les fractions successives de distillation des goudrons solubles, nous avons pu mettre en évidence les produits suivants :

- | | | |
|------------------------|---|--|
| Fraction 45-60/3 mm. | { | Furfurol; |
| Fraction 45-60/20 mm. | | Méthylfurfurol; |
| | { | Acide acétique; |
| | | Acide propionique; |
| Fraction 70-80/3 mm. | | Butyrolactone; |
| Fraction 80-100/3 mm. | | Corps $C^6H^8O^2$ $F=104$ (dihydro-pyrocatechine ³); |
| Fraction 110-120/3 mm. | | Maltol $C^6H^6O^3$ $F=156-157$; |
| Fraction 115-130/3 mm. | | Corps $C^6H^8O^3$? |
| | | (Ether benzoïque $C^{13}H^{10}O^3$); |
| | | (Ether diacétique $C^{10}H^{10}O^4$); |
| Fraction 130-140/3 mm. | | Corps $C^8H^{12}O^4$? |
| | | (Ether benzoïque $C^{14}H^{10}O^2$). |

Ceci nous montre que ces goudrons solubles sont assez complexes. Il entre dans leur composition des constituants polyalcooliques, cycliques pour la plupart, et très instables.

On peut se demander si ces constituants proviennent de la lignine ou de la cellulose. Nous pensons que la plus grande partie des corps provenant de la cellulose reste dans les fractions non distillables, et que les constituants que nous avons pu isoler sont, en majeure partie, fournis par la lignine.

Vu : *Le Doyen,*

G. DUPONT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Bordeaux, le 15 février 1930.

Le Recteur de l'Académie,

F. DUMAS.

TABLE DES MATIÈRES

I

Contribution à l'étude du blanchiment de la pâte de pin maritime.

	Pages
INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE PREMIER. — Pâte à la soude.....	11
CHAPITRE II. — Pâte au sulfate.....	21
CHAPITRE III. — Recherches de l'influence des conditions de cuisson sur le rendement en pâte blanche.....	25
CONCLUSIONS.....	32

II

Contribution à l'étude des goudrons solubles de bois de pin maritime.

INTRODUCTION.....	35
CHAPITRE PREMIER. — Extraction du goudron soluble.....	38
CHAPITRE II. — Essais de fractionnement des goudrons solubles.	39
CHAPITRE III. — Étude des goudrons solubles par distillation fractionnée.....	49
CONCLUSIONS.....	65

